

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-174681

(43)Date of publication of application : 02.07.1999

(51)Int.Cl.

G03F 7/039
B41N 1/14

(21)Application number : 10-084700

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 30.03.1998

(72)Inventor : NAKAMURA IPPEI
KIMURA TAKESHI

(30)Priority

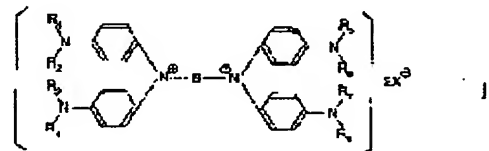
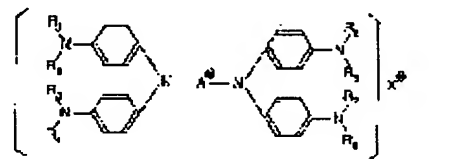
Priority number : 09275712 Priority date : 08.10.1997 Priority country : JP

(54) POSITIVE PHOTSENSITIVE COMPOSITION FOR INFRARED-RAY LASER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To eliminate the limit of handling place and to improve the developing latitude by including an alkaline water-soluble polymer having a functional group and a specified compound.

SOLUTION: This composition contains one kind or more of the alkaline water-soluble polymer having at least one of phenolic hydroxyl group, sulfonic amide group and functional group of an active imide group and a compound expressed with formula II. In formula I and II, A is expressed with formula III, and B is expressed with formula IV, and (k) is 1 or 2. An aromatic ring can be substituted with a lower alkyl group, lower alkoxy group, halogen atom or hydroxyl group. R1-R8 are each a hydrogen atom, halogen atom, substituted or unsubstituted alkyl group, a substituted or unsubstituted alkenyl group, a substituted or unsubstituted aralkyl group, and a substituted or unsubstituted alkynyl group. R1 and R2, R3 and R4, R5 and R6, R7 and R8 are combined with each other so as to form a substituted or unsubstituted five-, six- and seven-membered ring within N. X is a non-nucleophilic negative ion.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.02.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-174681

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月2日

(51) Int.Cl.⁶

G 0 3 F 7/039

B 4 1 N 1/14

識別記号

5 0 1

F I

G 0 3 F 7/039

B 4 1 N 1/14

5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願平10-84700

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月30日

(31) 優先権主張番号 特願平9-275712

(32) 優先日 平 9 (1997) 10月 8 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 中村 一平

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(72) 発明者 木村 岳司

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中島 淳 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 赤外線レーザー用ポジ型感光性組成物

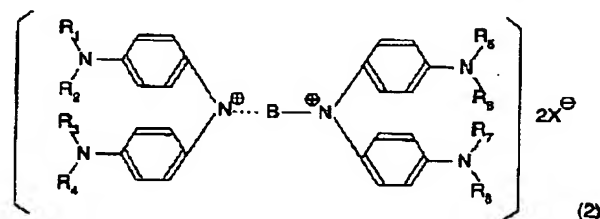
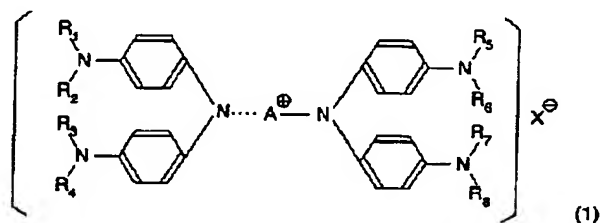
(57) 【要約】

【課題】 取り扱い場所に制限がなく、かつ現像ラチチュードの良好なダイレクト製版用の赤外線レーザー用ポジ型感光性組成物を提供すること。

【解決手段】 以下の官能基 (a-1) ~ (a-3)

(a-1) フェノール性水酸基、(a-2) スルホンアミド基、(a-3) 活性イミド基、のうち少なくとも1つを有するアルカリ水可溶性高分子化合物の1種以上と、下記一般式 (1) または (2) で表される化合物とを含有する赤外線レーザー用ポジ型感光性組成物である。

【化 1】



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 以下の官能基 (a-1) ~ (a-3)

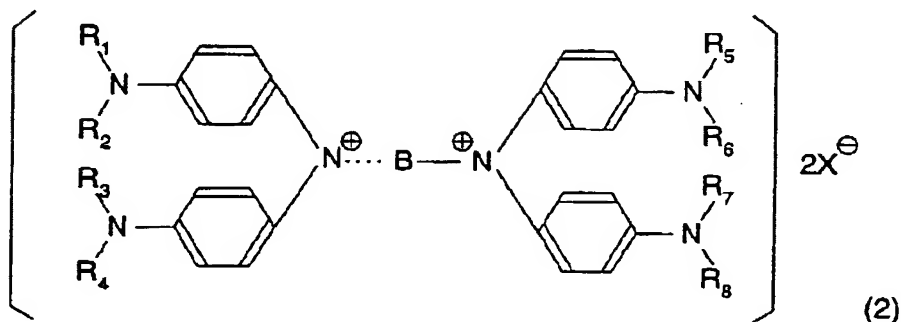
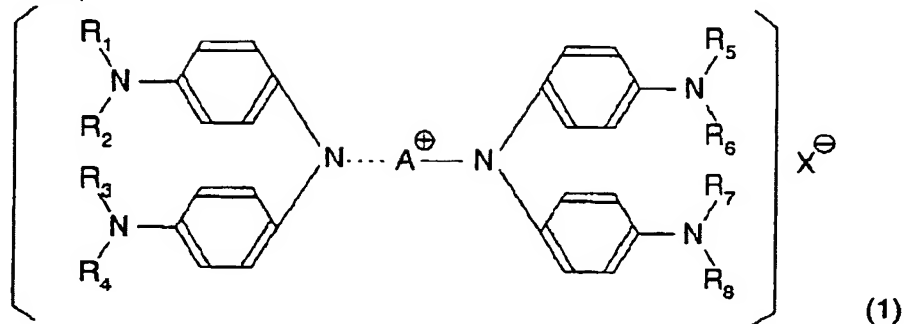
(a-1) フェノール性水酸基、

(a-2) スルホンアミド基、

(a-3) 活性イミド基、

* のうち少なくとも 1 つを有するアルカリ水可溶性高分子化合物の 1 種以上と、下記一般式 (1) または (2) で表される化合物とを含有する赤外線レーザ用ポジ型感光性組成物。

* 【化 1】



上記式中、Aは、

【化 2】



(k は、1 または 2 を表す。) を表し、Bは、

【化 3】



(k は、1 または 2 を表す。) を表し、芳香族環は低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子または水酸基によって置換されていてもよい。R₁ ~ R₈ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルケニル基、置換もしくは未置換のアラルキル基、置換もしくは未置換のアルキニル基であり、R₁ と R₂、R₃ と R₄、R₅ と R₆ 或いは R₇ と R₈ の組み合わせで N とともに置換もしくは未置換の 5 員環、置換もしくは未置換の 6 員環、置換もしくは未置換の 7 員環を形成してもよい。X⁻ は陰イオンを表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はオフセット印刷マスターとして使用できる画像記録材料に関するものであ

り、特にコンピュータ等のデジタル信号から直接製版できるいわゆるダイレクト製版用の赤外線レーザ用ポジ型感光性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、コンピュータのデジタルデータから直接製版するシステムとしては、

①電子写真法によるもの、②Ar レーザによる露光と後加熱の組み合わせによる光重合系、③感光性樹脂上に銀塩感材を積層したもの、④シルバーマスタータイプのもの、⑤放電破壊やレーザ光によりシリコンゴム層を破壊することによるもの等が知られている。

【0003】 しかしながら①の電子写真法を用いるものは、帯電、露光、現像等処理が煩雑であり、装置が複雑で大がかりなものになる。②の方法では後加熱工程を要するほか、高感度な版材を要し、明室での取扱いが難しくなる。③、④の方法では銀塩を使用するため処理が煩雑になり、コストが高くなる欠点がある。また⑤の方法は比較的完成度の高い方法であるが、版面に残るシリコン滓の除去に問題点を残している。一方、近年におけるレーザの発展は目ざましく、特に近赤外から赤外に発光領域を持つ固体レーザ・半導体レーザは高出力かつ小型の物が容易に入手できるようになっている。コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の露光光源

として、これらのレーザは非常に有用である。

【0004】ダイレクト製版用の赤外線レーザ用ポジ型平板印刷版材料としては、特開平7-285275号公報に開示されている。当該公報に記載の発明は、アルカリ水溶液可溶性樹脂に、光を吸収し熱を発生する物質と、キノンジアジド化合物類等のようなポジ型感光性化合物を添加した画像記録材料であり、画像部ではポジ型感光性化合物が、アルカリ水溶液可溶性樹脂の溶解性を実質的に低下させる溶解阻止剤として働き、非画像部では熱により分解して溶解阻止能を発現しなくなり、現像により除去され得るようになって、画像を形成する。

【0005】このような画像記録材料では、キノンジアジド化合物類等のポジ型感光性化合物が、可視領域に光吸収域(350~500nm)を有するため白色灯では反応してしまい、取扱い場所は黄色燈下に制限されるという不便がある。本発明者らの検討の結果、キノンジアジド化合物類を画像記録材料に添加しなくても、ポジ画像が得られることを見出したが、単にキノンジアジド化合物類を除した画像記録材料においては、現像液の濃度に対する感度の安定性、即ち現像のラチチュードが悪く*20

* になってしまうという欠点がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、取扱い場所に制限がなく、かつ現像ラチチュードの良好なダイレクト製版用の赤外線レーザ用ポジ型感光性組成物を提供することである。

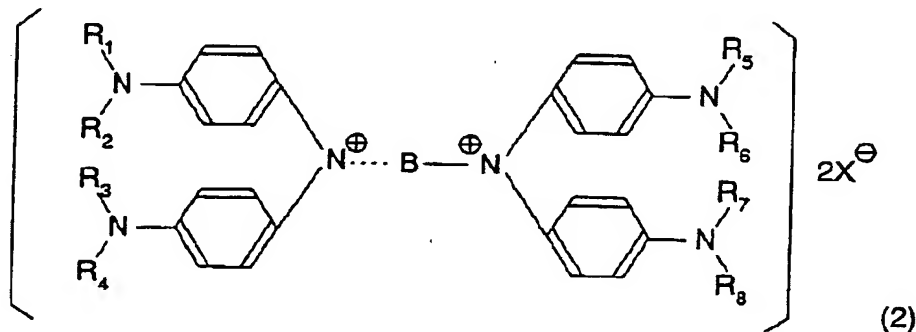
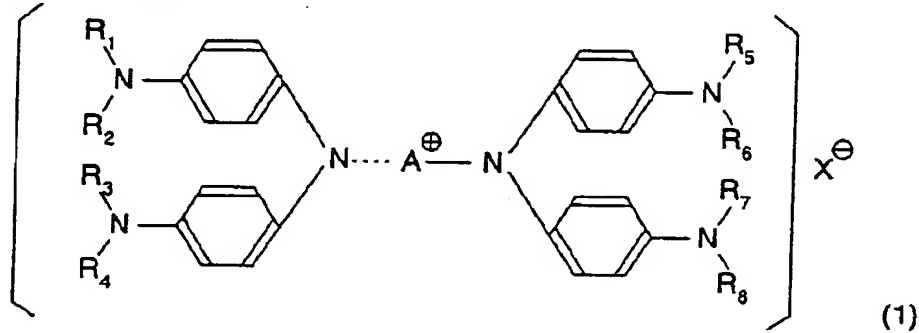
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意研究を重ねた結果、特定の染料およびアルカリ水可溶性高分子化合物を用いることにより、白色灯の下においても感光することなく、かつ、現像ラチチュードが向上することを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、以下の官能基(a-1)~(a-3)

(a-1) フェノール性水酸基、(a-2) スルホンアミド基、(a-3) 活性イミド基、のうち少なくとも1つを有するアルカリ水可溶性高分子化合物の1種以上と、下記一般式(1)または(2)で表される化合物とを含有する赤外線レーザ用ポジ型感光性組成物である。

【0008】

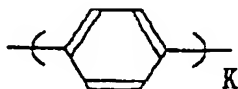
【化4】



【0009】上記式中、Aは、

【0010】

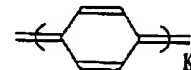
【化5】



【0011】(kは、1または2を表す。)を表し、Bは、

【0012】

【化6】



【0013】(kは、1または2を表す。)を表し、芳香族環は低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子または水酸基によって置換されていてもよい。R₁~R₈は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置

換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルケニル基、置換もしくは未置換のアラルキル基、置換もしくは未置換のアルキニル基であり、 R_1 と R_2 、 R_3 と R_4 、 R_5 と R_6 或いは R_7 と R_8 の組み合わせで N とともに置換もしくは未置換の 5 員環、置換もしくは未置換の 6 員環、置換もしくは未置換の 7 員環を形成してもよい。 X^- は非求核性陰イオンを表す。

【0014】本発明によれば、アルカリ水溶液可溶性高分子と上記一般式 (1) または (2) で表される化合物との相互作用により、画像部では、アルカリ水溶液可溶性高分子の溶解性を大きく低下させることができる。また、非画像部では、上記一般式 (1) または (2) で表される化合物自身の分解、および/または、アルカリ水溶液可溶性樹脂との相互作用の解除により、アルカリ水溶液可溶性高分子がアルカリ可溶性を回復するため、画像形成における良好なディスクリミネーションが発現し、現像ラチチュードの広い、良好な画像形成が可能となる。これにより、キノンジアジド化合物類等の、可視領域に光吸収域 (350~500nm) を有する化合物の添加を必須としないため、白色灯下でも使用でき、取扱い場所は黄色燈下に制限されるという不便がない。

【0015】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。

〔アルカリ水可溶性高分子化合物〕本発明に使用されるアルカリ水可溶性高分子化合物は、(a-1) フェノール性水酸基、(a-2) スルホンアミド基、(a-3) 活性イミド基のいずれかの官能基を分子内に有する高分子化合物であり、例えば以下のものが例示されるが、これらに限定されるものではない。

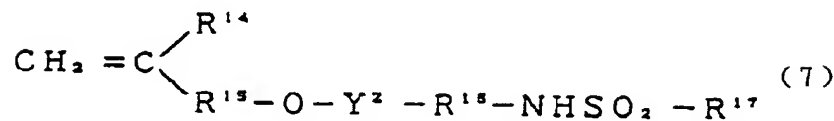
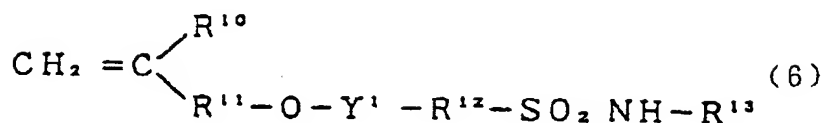
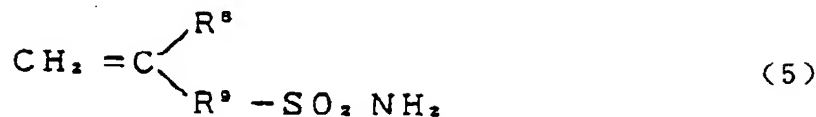
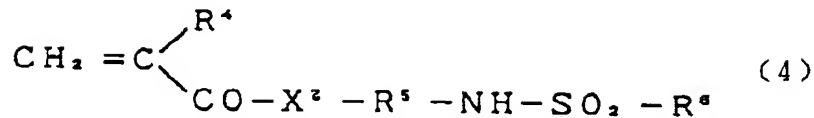
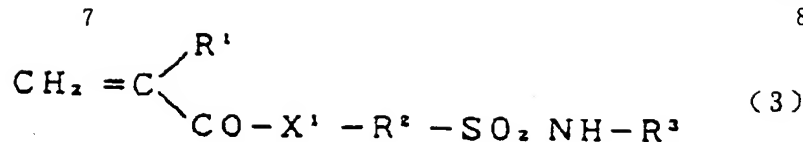
【0016】(a-1) フェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、例えばフェノールホルムアルデヒド樹脂、*m*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、*p*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、*m*-/*p*-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール (*m*-, *p*-, または *m*-/*p*-混合のいずれでもよい) 混合ホルムアルデヒド樹脂などのノボラック樹脂やピロガロールアセトン樹脂を挙げることができる。フェノール性水酸基を有する高分子化合物としてはこの他に、側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物を用いることができる。側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、フェノール性水酸基と重合可能な不飽和結合をそれぞれ 1 つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーを単独重合、あるいは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物を挙げることができる。フェノール性水酸基を有する重合性モノマーとしては、フェノール性水酸基を有

するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、またはヒドロキシスチレン等が挙げられる。具体的には、*N*-(2-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、*N*-(3-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、*N*-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、*N*-(2-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、*N*-(3-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、*N*-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、*o*-ヒドロキシフェニルアクリレート、*m*-ヒドロキシフェニルアクリレート、*p*-ヒドロキシフェニルアクリレート、*o*-ヒドロキシフェニルメタクリレート、*m*-ヒドロキシフェニルメタクリレート、*p*-ヒドロキシフェニルメタクリレート、*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート等を好適に使用することができる。かかるフェノール性水酸基を有する樹脂は、1 種類あるいは 2 種類以上を組み合わせ使用してもよい。更に、米国特許第 4123279 号明細書に記載されているように、*t*-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、*o*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数 3~8 のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体を併用してもよい。

【0017】(a-2) スルホンアミド基を有するアルカリ水可溶性高分子化合物としては、スルホンアミド基を有する重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物を挙げることができる。スルホンアミド基を有する重合性モノマーとしては、1 分子中に、窒素原子上に少なくとも 1 つの水素原子が結合したスルホンアミド基— $NH-SO_2-$ と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ 1 つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーが挙げられる。その中でも、アクリロイル基、アリル基、またはビニロキシ基と、置換あるいはモノ置換アミノスルホニル基または置換スルホニルイミノ基とを有する低分子化合物が好ましい。このような化合物としては、例えば、下記一般式 (3)~(7) で示される化合物が挙げられる。

【0018】

【化 7】



【0019】式中、 X^1 、 X^2 はそれぞれ $-\text{O}-$ 又は $-\text{NR}^7-$ を示す。 R^1 、 R^4 はそれぞれ水素原子又は $-\text{CH}_3$ を表す。 R^2 、 R^5 、 R^9 、 R^{12} 、 R^{16} はそれぞれ置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。 R^3 、 R^7 、 R^{13} は水素原子、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。また、 R^6 、 R^{17} は、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を示す。 R^8 、 R^{10} 、 R^{14} は水素原子又は $-\text{CH}_3$ を表す。 R^{11} 、 R^{15} はそれぞれ単結合又は置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。 Y^1 、 Y^2 はそれぞれ単結合または $-\text{CO}-$ を表す。

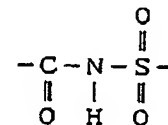
【0020】具体的には、 m -アミノスルホンルフェニルメタクリレート、 N -(p -アミノスルホンルフェニル)メタクリルアミド、 N -(p -アミノスルホンルフェニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0021】(a-3) 活性イミド基を有するアルカリ水可溶性高分子化合物は、下記式で表される活性イミド基を分子内に有するものであり、この高分子化合物としては、1分子中に、下記の式で表わされる活性イミノ基と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ一つ以上有する低

分子化合物からなる重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物を挙げることができる。

【0022】

【化8】



【0023】このような化合物としては、具体的には、 N -(p -トルエンスルホンル)メタクリルアミド、 N -(p -トルエンスルホンル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0024】さらに、本発明のアルカリ水可溶性高分子化合物としては、前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、及び活性イミド基を有する重合性モノマーのうちの2種以上を重合させた高分子化合物、或いはこれら2種以上の重合性モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物を使用することができる。フェノール性水酸基を有する重合性モノマーに、スルホンアミド基を有する重合性モノマー及び/又は活性イミド基を有する重合性モノマーを共重合させる場合には、これら成分の配合重量比は50:50から5:95の範囲にあることが好ましく、40:60から10:90の範囲にあることが特に好ましい。

【0025】本発明において、アルカリ水可溶性高分子化合物が前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーと、他の重合性モノマーとの共重合体である場合には、アルカリ水可溶性を付与するモノマーは10モル%以上含むことが好ましく、20モル%以上含むものがより好ましい。共重合成分が10モル%より少ないと、アルカリ可溶性が不十分となりやすく、現像ラチチュードの向上効果が十分達成されないことがある。

【0026】前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーと共重合させるモノマー成分としては、例えば、下記(1)～(12)に挙げるモノマーを用いることができるがこれらに限定されるものではない。

(1) 例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレートまたは2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、およびメタクリル酸エステル類。

(2) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、N-ジメチルアミノエチルアクリレート等のアルキルアクリレート。

(3) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルメタクリレート、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート等のアルキルメタクリレート。

(4) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミドもしくはメタクリルアミド。

(5) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

(6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビ

ニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(7) スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

(8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

10 (10) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(11) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(12) アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸。

20 【0027】本発明においてアルカリ水可溶性高分子化合物が、前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーの単独重合体あるいは共重合体の場合、重量平均分子量が2000以上、数平均分子量が500以上のものが好ましい。さらに好ましくは、重量平均分子量が5000～300000で、数平均分子量が800～250000であり、分散度

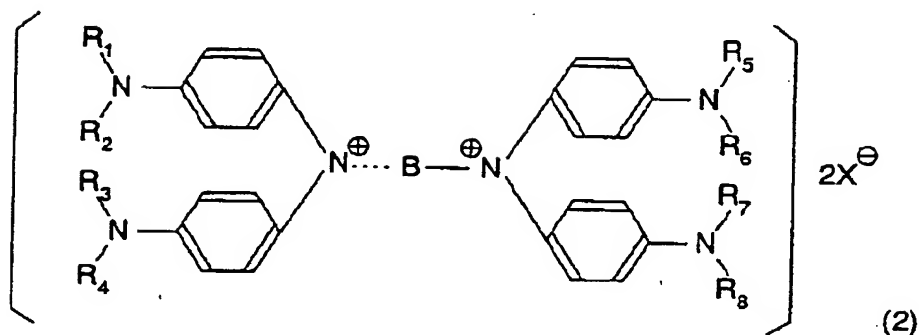
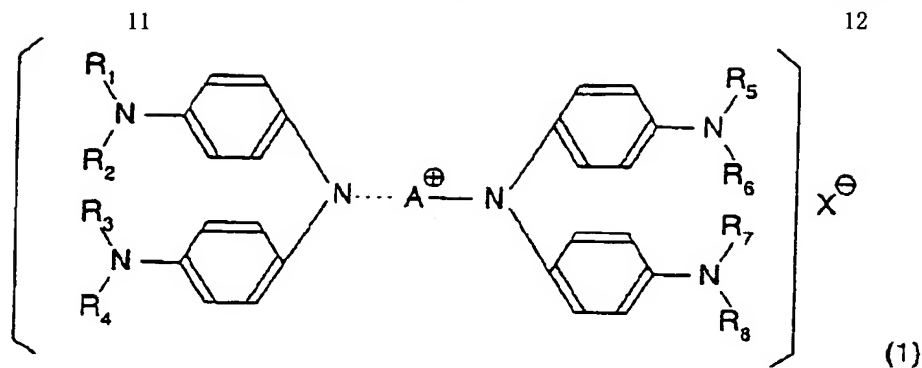
(重量平均分子量/数平均分子量)が1.1～1.10のものである。また、本発明においてアルカリ水可溶性高分子化合物がフェノールホルムアルデヒド樹脂、クレゾールアルデヒド樹脂等の樹脂である場合には、重量平均分子量が500～20000で数平均分子量が200～10000のものが好ましい。

30 【0028】これらアルカリ水可溶性高分子化合物は、それぞれ1種類あるいは2種類以上を組み合わせ使用してもよく、全印刷版材料固形分中、30～99重量%、好ましくは40～95重量%、特に好ましくは50～90重量%の添加量で用いられる。アルカリ可溶性の高分子化合物の添加量が30重量%未満であると記録層の耐久性が悪化し、また、99重量%を超えると感度、耐久性の両面で好ましくない。

40 【0029】[一般式(1)または(2)で表される化合物]本発明においては、下記一般式(1)または(2)で表される染料(化合物)を使用する。

【0030】

【化9】



【0031】上記式中、Aは、

【0032】

【化10】



【0033】(kは、1または2を表す。)を表し、B

は、

【0034】

【化11】



【0035】(kは、1または2を表す。)を表し、芳香族環は低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子または水酸基によって置換されていてもよい。R₁～R₈は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルケニル基、置換もしくは未置換のアラルキル基、置換もしくは未置換のアルキニル基であり、R₁とR₂、R₃とR₄、R₅とR₆或いはR₇とR₈の組み合わせでNとともに置換もしくは未置換の5員環、置換もしくは未置換の6員環、置換もしくは未置換の7員環を形成してもよい。X⁻は陰イオンを表す。

【0036】上記一般式(1)または(2)で表される化合物は、公知の化合物であり、例えば米国特許第3575871号や米国特許第3557012号等の記載より、極大吸収波長が900nm以上にあり、モル吸光係数が数万から数十万程度と大きな吸収ピークをもち、こ

れらの高い赤外吸収能を利用して光ディスクにレーザ記録するための材料や断熱フィルム、或いはサングラス等に使用することが可能であることが知られている。

【0037】上記一般式(1)または(2)で表される化合物は、上記アルカリ水溶液可溶性樹脂との相互作用により、画像部では、アルカリ水溶液可溶性樹脂の溶解性を大きく低下させることができる。また、非画像部では、上記一般式(1)または(2)で表される化合物自身の分解によるカチオンの発生、および/または、近赤外線の吸収による発熱に起因するアルカリ水溶液可溶性樹脂との相互作用の解除により、アルカリ水溶液可溶性樹脂がアルカリ可溶性を回復するため、画像形成における良好なディスクリミネーションが発現する。

【0038】前記一般式(1)または(2)で表される化合物をさらに詳細に説明する。前記一般式(1)または(2)において、R₁～R₈は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルケニル基、置換もしくは未置換のアラルキル基、置換もしくは未置換のアルキニル基であり、R₁とR₂、R₃とR₄、R₅とR₆或いはR₇とR₈の組み合わせでNとともに置換もしくは未置換の5員環、置換もしくは未置換の6員環、置換もしくは未置換の7員環を形成してもよい。

【0039】R₁～R₈となるハロゲン原子としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等を挙げることができる。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、iso-ブチル基、t-ブチ

ル基、*n*-アミル基、*t*-アミル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*t*-オクチル基等、さらに他の置換アルキル基、例えば2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、2-アセトキシエチル基、2-カルボキシメチル基、3-カルボキシプロピル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、メトキシプロピル基、2-クロロエチル基等を挙げることができる。

【0040】アルケニル基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基等を挙げることができ、アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、*p*-クロロベンジル基、*p*-メチルベンジル基、2-フェニルメチル基、2-フェニルプロピル基、3-フェニルプロピル基、 α -ナフチルメチル基、 β -ナフチルエチル等を挙げることができ、アルキニル基としては、例えば、プロパギル基、ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基等を挙げることができる。 R_1 と R_2 、 R_3 と R_4 、 R_5 と R_6 、或いは R_7 と R_8 の組み合わせでNとともに形成し得る置換もしくは未置換の5員環としては、例えば、ピロリジン環等が挙げられ、置換もしくは未置換の6員環としては、例えば、ピペリジン環、モルホリン環、テトラヒドロピリジン環等が挙げられ、置換もしくは未置換の7員環としては、例えば、シクロヘキシルアミン環等を挙げることができる。

【0041】前記一般式(1)または(2)において、 X^- は陰イオンを表し、例えば、式 MQ_n^- (M はB、P、As、Sb、Fe、Al、Sn、Zn、Ti、Cd、Mo、W、Zrから選択される原子であり、好ましくはB、P、As、Sbである。Qはハロゲン原子を表し、 n は1~6の整数である。)、或いは、式 $MQ_{n-1}(OH)^-$ (式中、M、Qおよび n は上記と同じである。)で表されるものを挙げることができる。式 MQ_n^- で表される好ましい陰イオンとしては、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 等を挙げることができる。このうちで特に好ましいものは、 SbF_6^- である。また、式 $MQ_{n-1}(OH)^-$ で表される好ましい陰イオンとしては、 $SbF_5(OH)^-$ 等を挙げることができる。

【0042】さらにその他の陰イオンとしては、

- 1) 過塩素酸塩イオン、
- 2) トリフルオロメチル亜硫酸イオン、
- 3) メタンスルホン酸イオン、
- 4) エタンスルホン酸イオン、
- 5) 1-プロパンスルホン酸イオン、
- 6) 2-プロパンスルホン酸イオン、
- 7) *n*-ブタンスルホン酸イオン、

8) アリルスルホン酸イオン、

8) 10-カンファースルホン酸イオン、

10) トリフルオロメタンスルホン酸イオン、

11) ペンタフルオロエタンスルホン酸イオン、

12) ベンゼンスルホン酸イオン、

13) *p*-トルエンスルホン酸イオン、

14) 3-メトキシベンゼンスルホン酸イオン、

15) 4-メトキシベンゼンスルホン酸イオン、

16) 4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸イオン、

17) 4-クロロベンゼンスルホン酸イオン、

18) 3-ニトロベンゼンスルホン酸イオン、

19) 4-ニトロベンゼンスルホン酸イオン、

【0043】20) 4-アセチルベンゼンスルホン酸イオン、

21) ペンタフルオロベンゼンスルホン酸イオン、

22) 4-ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、

23) メシチレンスルホン酸イオン、

24) 2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルホン酸イオン、

25) 2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸イオン、

26) イソフタル酸ジメチル-5-スルホン酸イオン、

27) ジフェニルアミン-4-スルホン酸イオン、

28) 1-ナフタレンスルホン酸イオン、

29) 2-ナフタレンスルホン酸イオン、

30) 2-ナフトール-6-スルホン酸イオン、

31) 2-ナフトール-7-スルホン酸イオン、

32) アントラキノ-1-スルホン酸イオン、

33) アントラキノ-2-スルホン酸イオン、

34) 9, 10-ジメトキシアントラセン-2-スルホン酸イオン、

35) 9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホン酸イオン、

36) キノリン-8-スルホン酸イオン、

37) 8-ヒドロキシキノリン-5-スルホン酸イオン、

38) 8-アニリノ-ナフタレン-1-スルホン酸イオン、

等が挙げられる。

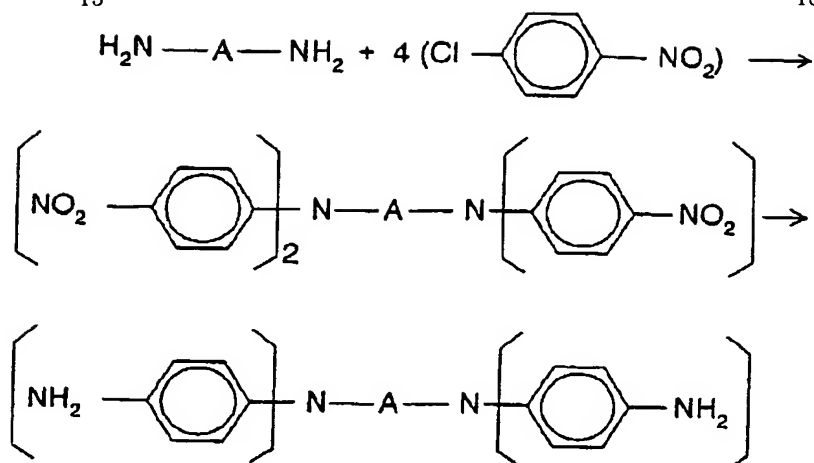
【0044】本発明における一般式(1)または(2)で表される化合物の製造方法としては、例えば、米国特許第3251881号、米国特許第3484467号、米国特許第3575871号、および特開昭61-69991号公報等に記載された方法を利用することができる。例えば、次のようにして製造することができる。

【0045】

【化12】

15

16



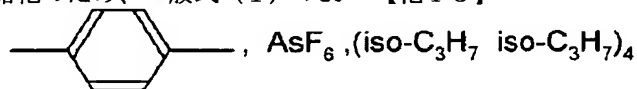
【0046】上記のようなウルマン反応および還元により得られたアミノ化合物を、選択的にアルキル化した後、酸化することにより目的とする化合物を得ることができる。

【0047】このような一般式(1)および(2)の化合物の具体例を挙げる。まず、一般式(1)の化合物の例を挙げる。なお、表記の簡略化のため、一般式(1)*20

* 中の各記号の部分、A、X、(R₁ R₂)、(R₃ R₄)、(R₅ R₆)、(R₇ R₈)の順で列記することにより、一般式(1)の化合物を表記する。例えば、Aがk=1であって、X⁻がSbF₆⁻、R₁~R₈が全てi s o -プロピル基である場合、

【0048】

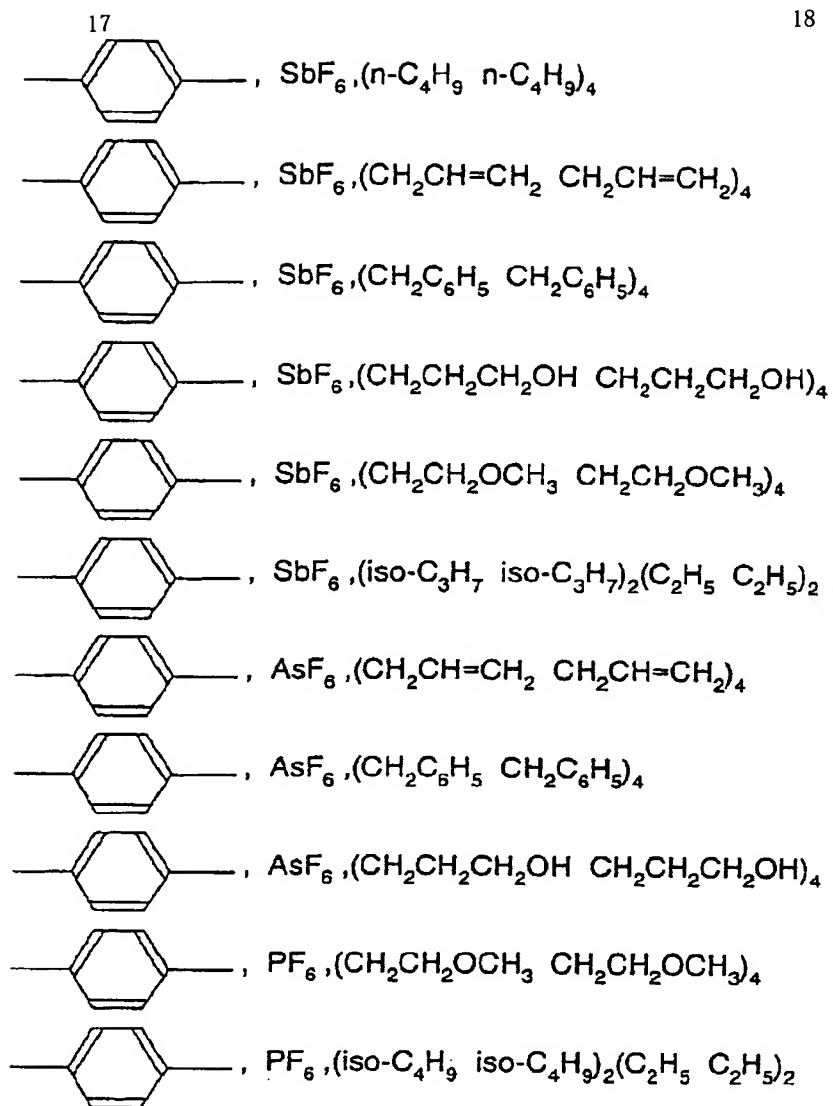
【化13】



【0049】と表記する。この例の他、以下のものが挙げられる。

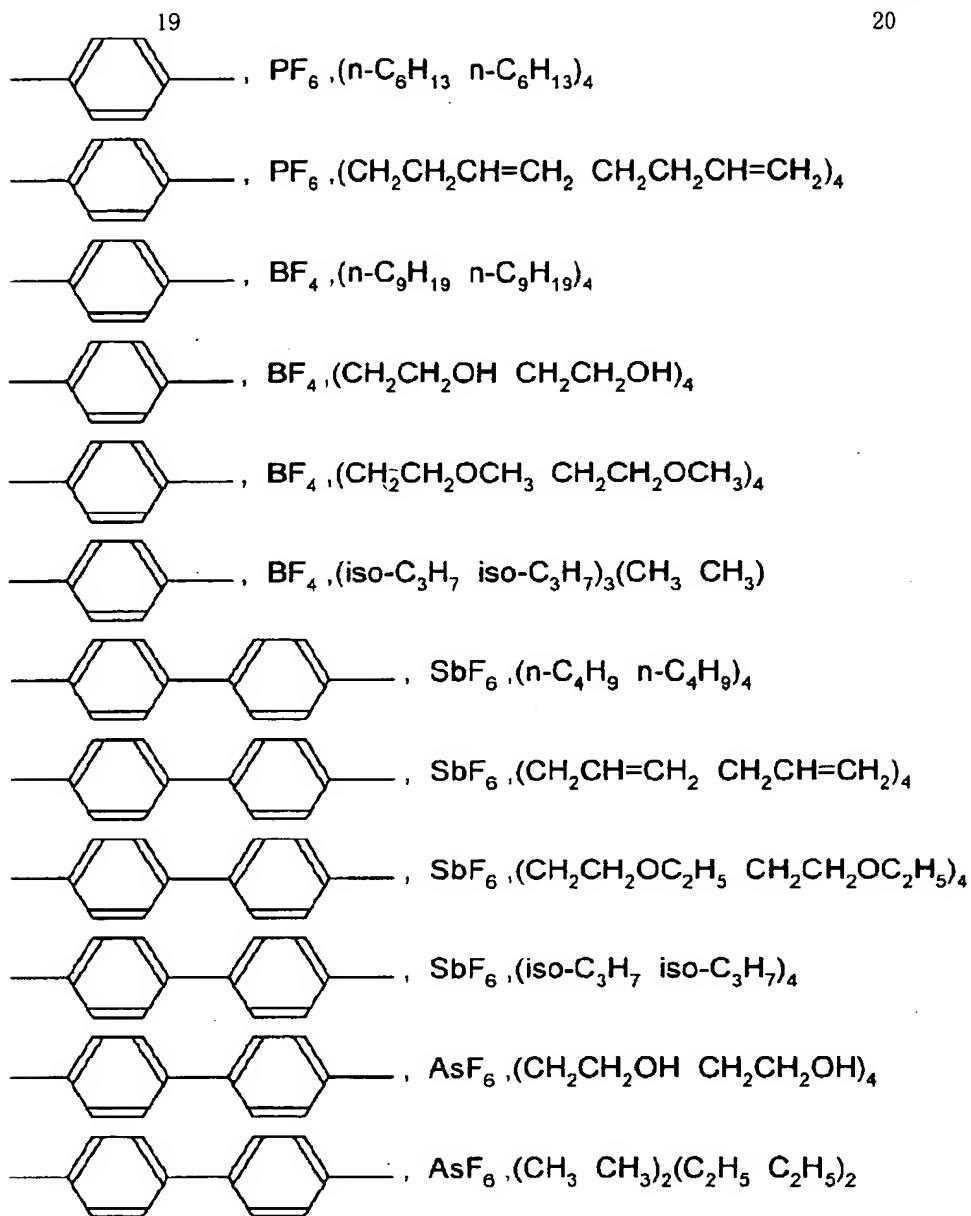
【0050】

【化14】



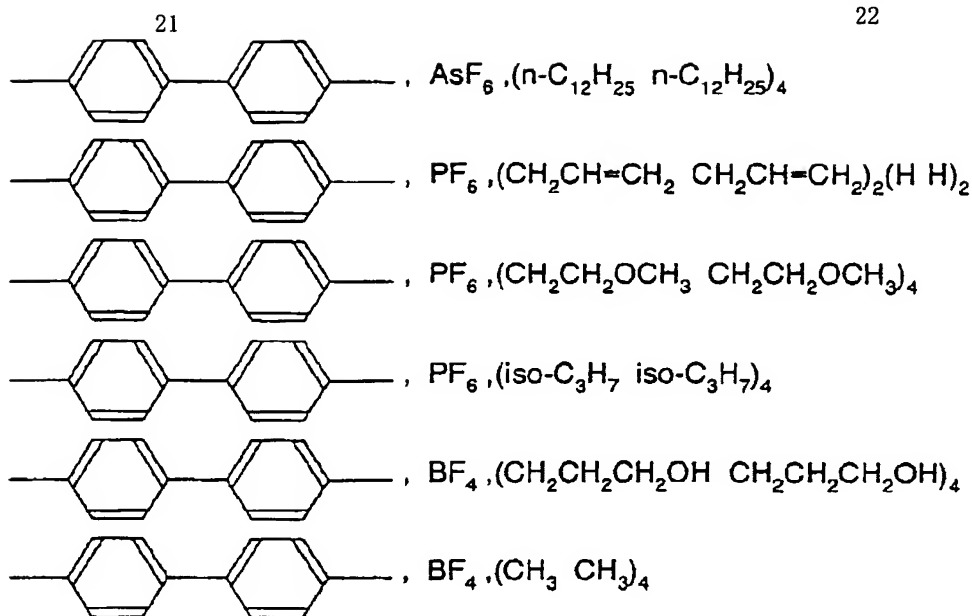
【0051】

【化15】



【 0 0 5 2 】

【 化 1 6 】

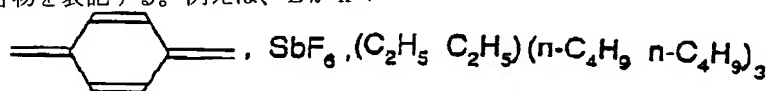


【0053】次に、一般式(2)の化合物の例を挙げる。なお、表記の簡略化のため、一般式(2)中の各記号の部分、B、X、 $(\text{R}_1 \text{ R}_2)$ 、 $(\text{R}_3 \text{ R}_4)$ 、 $(\text{R}_5 \text{ R}_6)$ 、 $(\text{R}_7 \text{ R}_8)$ の順で列記することにより、一般式(2)の化合物を表記する。例えば、Bがk*

* = 1であって、 X^- が SbF_6^- 、 R_1 と R_2 とがエチル基、 $\text{R}_3 \sim \text{R}_8$ が全てn-ブチル基である場合、

20 【0054】

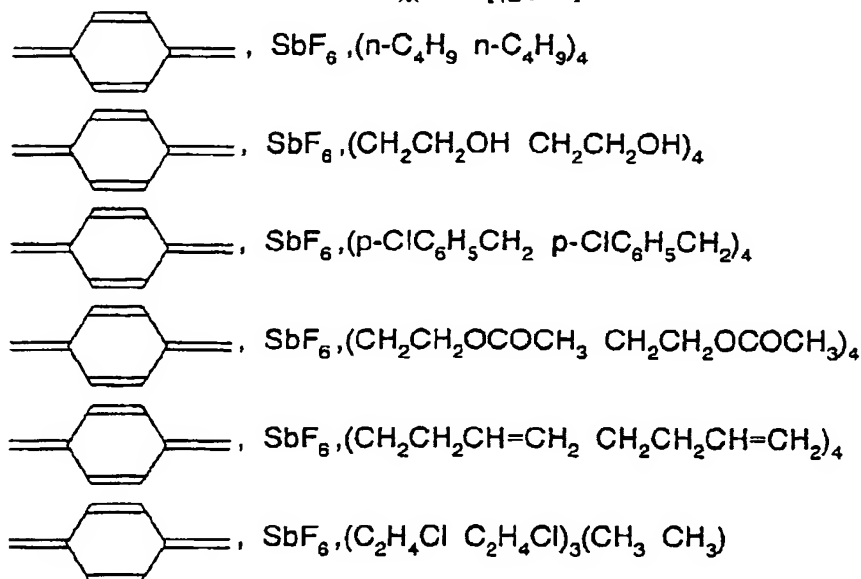
【化17】



【0055】と表記する。この例の他、以下のものが挙げられる。

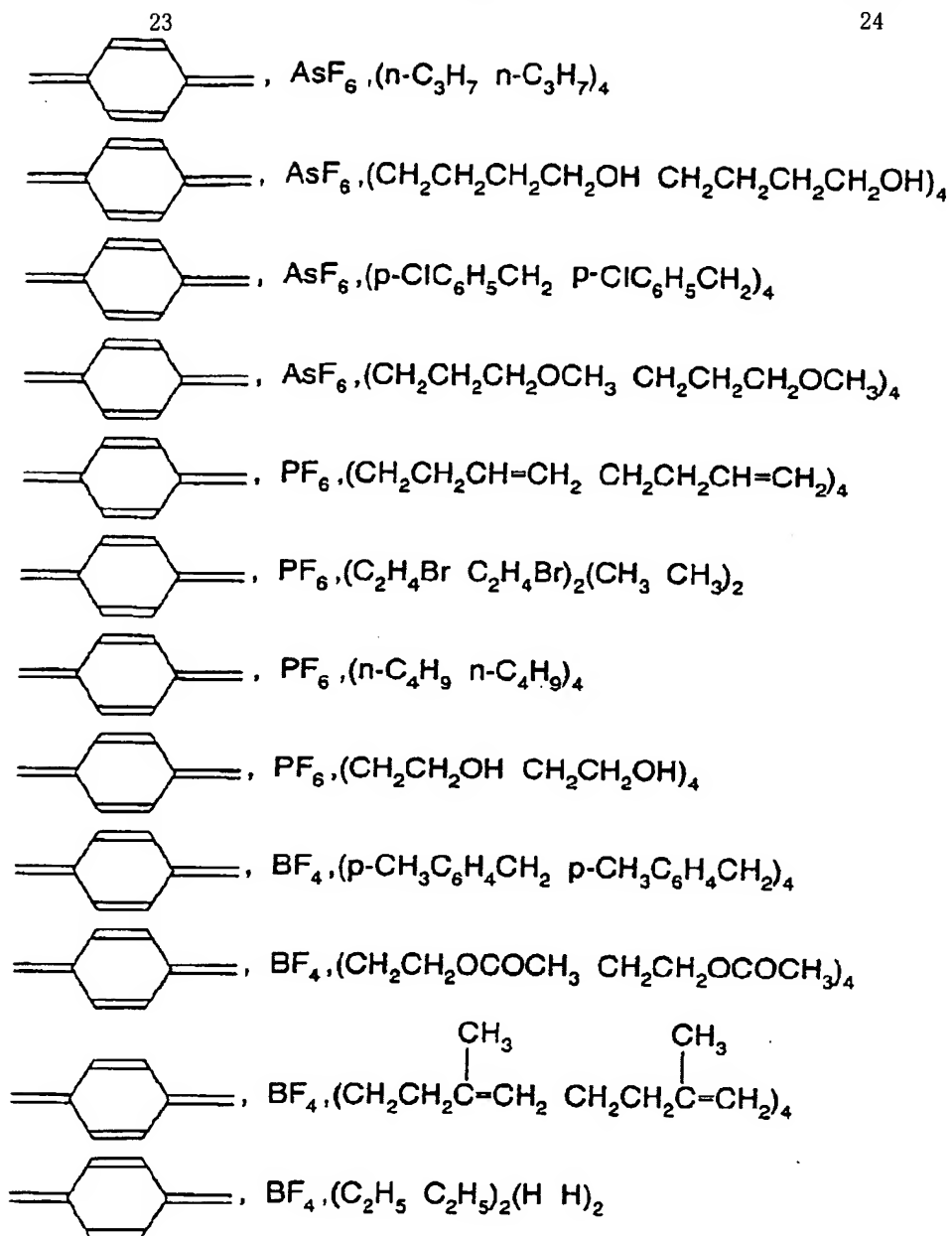
※ 【0056】

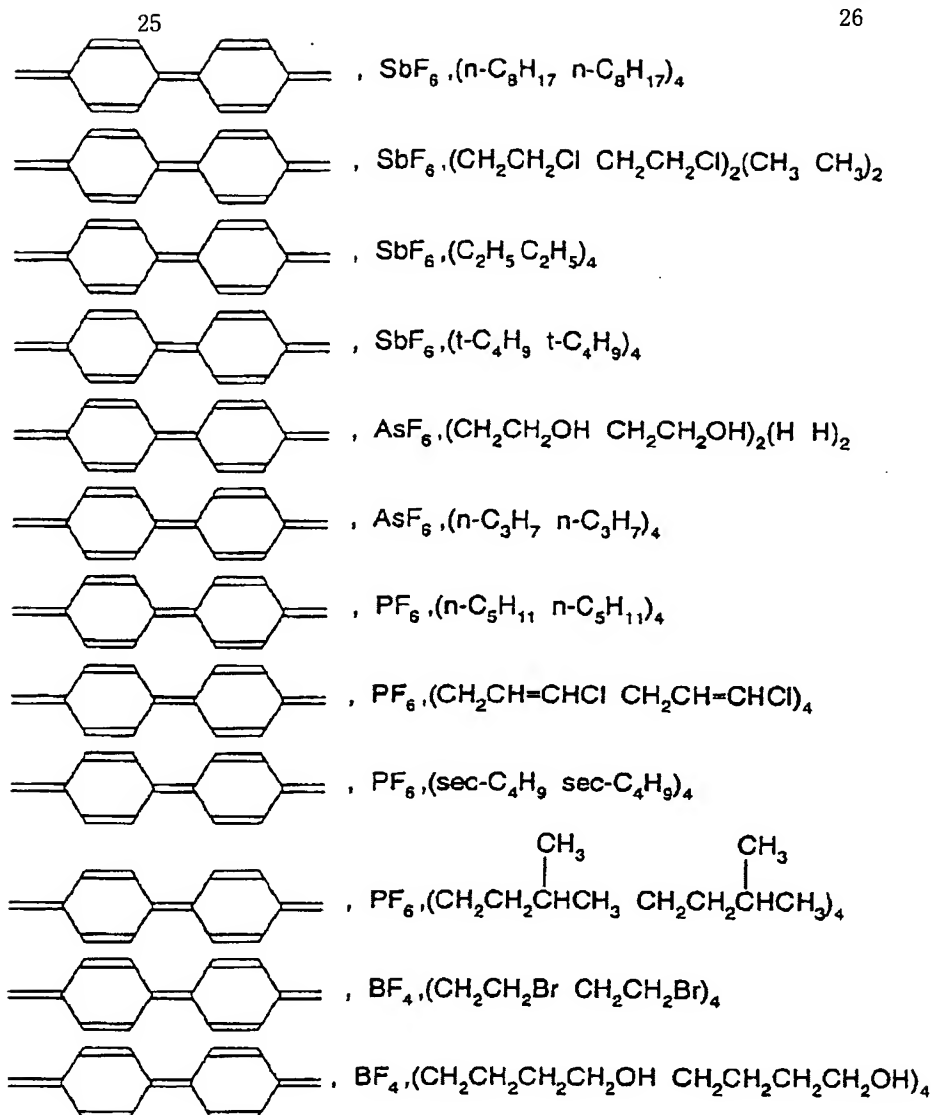
※ 【化18】



【0057】

【化19】





【0059】〔光を吸収し熱を発生する物質〕本発明では、必要に応じて種々の顔料もしくは染料を添加することができる。顔料としては、市販の顔料およびカラーインデックス (C. I.) 便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。

【0060】顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレンおよびペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用で

きる。

【0061】これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理をほどこして用いてもよい。表面処理の方法には樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート等)を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)および「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0062】顔料の粒径は0.01 μm ~10 μm の範囲にあることが好ましく、0.05 μm ~1 μm の範囲にあることがさらに好ましく、特に0.1 μm ~1 μm の範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が0.01 μm 未満のときは分散物の感光層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、10 μm を越えると感光層の均一性の点で好ましくない。顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散

技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載がある。

【0063】染料としては、市販の染料および文献(例えば「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊)に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノニンイミン染料、メチン染料、シアニン染料などの染料が挙げられる。本発明において、これらの顔料、もしくは染料のうち赤外光、もしくは近赤外光を吸収するものが、赤外光もしくは近赤外光を発光するレーザでの利用に適する点で特に好ましい。

【0064】そのような赤外光、もしくは近赤外光を吸収する顔料としてはカーボンブラックが好適に用いられる。また、赤外光、もしくは近赤外光を吸収する染料としては例えば特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノ染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許434,875号記載のシアニン染料、米国特許5,380,635号に記載のジヒドロペリミジンスクアリリウム染料等を挙げることができる。

【0065】また、染料として米国特許第5,156,938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号記載の置換されたアリールベンゾ(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号(米国特許第4,327,169号)記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物、Epolight III-178、Epolight III-130、Epolight III-125、Epolight IV-62A等は特に好ましく用いられる。

【0066】また、染料として特に好ましい別の例として米国特許第4,756,993号明細書中に式

(I)、(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。これらの顔料もしくは染料は、印刷版材料全固形分に対し0.01~50重量%、好ましくは0.1~10重量%、染料の場合特に好ましくは0.5~10重量%、顔料の場合特に好ましくは3.1~10重量%の割合で印刷版材料中に添加することができる。顔料もしくは染料の添加量が0.01重量%未満であると感度が低くなり、また50重量%を越えると感光層の均一性が失われ、記録層の耐久性が悪くなる。これらの染料もしくは顔料は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。別の層とする場合、本発明の熱分解性でありかつ分解しない状態では該結着剤の溶解性を実質的に低下させる物質を含む層に隣接する層へ添加するのが望ましい。また、染料もしくは顔料と結着樹脂は同一の層が好ましいが、別の層でも構わない。

【0067】[その他の成分]本発明のポジ型感光性組成物には、更に必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。例えばオニウム塩、芳香族スルホン化合物、芳香族スルホン酸エステル化合物等の熱分解性であり、分解しない状態ではアルカリ水可溶性高分子化合物の溶解性を実質的に低下させる物質を併用することは、画像部の現像液への溶解阻止性の向上を図る点では、好ましい。オニウム塩としてはジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等を挙げる事ができる。

【0068】本発明において用いられるオニウム塩として、好適なものとしては、例えば S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387(1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423(1980)、特開平5-158230号公報に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、特開平3-140140号の明細書に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468(1984)、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p 478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150848号、特開平2-296514号に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, Polymer J. 17, 73(1985)、J. V. Crivello et al, J. Org. Chem., 43, 3055(1978)、W. R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789(1984)、J. V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279(1985)、J. V. Crivello

et al, Macromolecules, 14(5), 1141(1981)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979)、欧州特許第 370, 693 号、同 233, 567 号、同 297, 443 号、同 297, 442 号、米国特許第 4, 933, 377 号、同 3, 902, 114 号、同 410, 201 号、同 339, 049 号、同 4, 760, 013 号、同 4, 734, 444 号、同 2, 833, 827 号、独国特許第 2, 904, 626 号、同 3, 604, 580 号、同 3, 604, 581 号に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, 10 Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979) に記載のセレニウム塩、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988) に記載のアルソニウム塩等が挙げられる。

【0069】オニウム塩の対イオンとしては、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ-*o*-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブromoベンゼンスルホン酸、2-フルオロカプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル-ベンゼンスルホン酸、及びパラトルエンスルホン酸等を挙げることができる。これらの中でも特に六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や 2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸のごときアルキル芳香族スルホン酸が好適である。

【0070】オニウム塩の添加剤の添加量は、好ましくは 1~50 重量%、更に好ましくは 5~30 重量%、特に好ましくは 10~30 重量%である。本発明において添加剤と結着剤は、同一層へ含有させることが好ましい。

【0071】また、更に感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を併用することもできる。環状酸無水物としては米国特許第 4, 115, 128 号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3, 6-エンドオキシ- Δ^4 -テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 α -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などが使用できる。フェノール類としては、ビスフェノール A、*p*-ニトロフェノール、*p*-エトキシフェノール、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4, 4', 4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4', 3'', 4''-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 50

5'-テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。更に、有機酸類としては、特開昭 60-88942 号、特開平 2-96755 号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類およびカルボン酸類などがあり、具体的には、*p*-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、*p*-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、*p*-トルイル酸、3, 4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、*n*-ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。上記の環状酸無水物、フェノール類および有機酸類の印刷版材料中に占める割合は、0.05~20 重量%が好ましく、より好ましくは 0.1~15 重量%、特に好ましくは 0.1~10 重量%である。

【0072】また、本発明における印刷版材料中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭 62-251740 号公報や特開平 3-208514 号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭 59-121044 号公報、特開平 4-13149 号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリスチアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル等が挙げられる。両面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインや N-テトラデシル-N, N-ベタイン型(例えば、商品名「アモーゲン K」：第一工業(株)製)等が挙げられる。上記非イオン界面活性剤および両性界面活性剤の印刷版材料中に占める割合は、0.05~15 重量%が好ましく、より好ましくは 0.1~5 重量%である。

【0073】本発明における印刷版材料中には、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。焼き出し剤としては、露光による加熱によって酸を放出する化合物(光酸放出剤)と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げることができる。具体的には、特開昭 50-36209 号、同 53-8128 号の各公報に記載されている *o*-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲンと塩形成性有機染料の組合せや、特開昭 53-36223 号、同 54-74728 号、同 60-3626 号、同 61-143748 号、同 61-151644 号および同 63-58440 号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せを挙げることができる。かかるトリハロメチル化

合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。

【0074】画像の着色剤としては、前述の塩形成性有機染料以外に他の染料を用いることができる。塩形成性有機染料を含めて、好適な染料として油性染料と塩基性染料を挙げることができる。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）などを挙げることができる。また、特開昭62-293247号公報に記載されている染料は特に好ましい。これらの染料は、印刷版材料全固形分に対し、0.01~10重量%、好ましくは0.1~3重量%の割合で印刷版材料中に添加することができる。更に本発明の印刷版材料中には必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸またはメタクリル酸のオリゴマーおよびポリマー等が用いられる。

【0075】本発明の画像記録材料は、通常上記各成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより製造することができる。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン、トルエン等を挙げることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独あるいは混合して使用される。溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1~50重量%である。また塗布、乾燥後に得られる支持体上の塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、感光性印刷版についていえば一般的に0.5~5.0 g/m²が好ましい。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、デ

IPP塗布、エアーナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、感光膜の皮膜特性は低下する。

【0076】本発明における感光性層中には、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、全印刷版材料の0.01~1重量%さらに好ましくは0.05~0.5重量%である。

【0077】本発明に使用される支持体としては、寸度的に安定な板状物であり、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記のごとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルム等が含まれる。

【0078】本発明の支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板およびアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガ、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々10重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ0.1mm~0.6mm程度、好ましくは0.15mm~0.4mm、特に好ましくは0.2mm~0.3mmである。

【0079】アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤またはアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法および化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨

法、ブラスト研磨法、パフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸または硝酸電解液中で交流または直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。この様に粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理および中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮

膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、蔞酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【0080】陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが一般的には電解質の濃度が1~80重量%溶液、液温は5~70℃、電流密度5~60A/dm²、電圧1~100V、電解時間10秒~5分の範囲であれば適当である。陽極酸化皮

膜の量は1.0g/m²より少ないと耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本発明に使用される親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、第3,280,734号および第3,902,734号に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えばケイ酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか、または電解処理される。他に特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウムおよび米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号、同第4,689,272号に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。

【0081】本発明の画像記録材料は、支持体上にポジ型の印刷版材料を設けたものであるが、必要に応じてその間に下塗層を設けることができる。下塗層成分としては種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸およびエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸およびグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸およびグリセロホスフィン酸などの有機ホ

スフィン酸、グリシンやβ-アラニンなどのアミノ酸類、およびトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、2種以上混合して用いてもよい。

【0082】この有機下塗層は次のような方法で設けることができる。即ち、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して設ける方法と、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して上記化合物を吸着させ、その後水などによって洗浄、乾燥して有機下塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記の有機化合物の0.005~10重量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。また後者の方法では、溶液の濃度は0.01~20重量%、好ましくは0.05~5重量%であり、浸漬温度は20~90℃、好ましくは25~50℃であり、浸漬時間は0.1秒~20分、好ましくは2秒~1分である。これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質によりpH1~12の範囲に調整することもできる。また、画像記録材料の調子再現性改良のために黄色染料を添加することもできる。有機下塗層の被覆量は、2~200mg/m²が適当であり、好ましくは5~100mg/m²である。上記の被覆量が2mg/m²より少ないと十分な耐刷性能が得られない。また、200mg/m²より大きくても同様である。

【0083】上記のようにして作製されたポジ型画像記録材料は、通常、像露光、現像処理を施される。像露光に用いられる活性光線の光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯等がある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線などがある。またg線、i線、Deep-UV光、高密度エネルギービーム（レーザービーム）も使用される。レーザービームとしてはヘリウム・ネオンレーザー、アルゴンレーザー、クリプトンレーザー、ヘリウム・カドミウムレーザー、KrFエキシマレーザー、固体レーザー、半導体レーザー等が挙げられる。本発明においては、近赤外から赤外領域に発光波長を持つ光源が好ましく、固体レーザー、半導体レーザーが特に好ましい。

【0084】本発明の画像記録材料の現像液および補充液としては従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリ

ウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウムおよび同リチウムなどの無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリーソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。

【0085】これらのアルカリ剤は単独もしくは2種以上を組み合わせ用いられる。これらのアルカリ剤の中で特に好ましい現像液は、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のケイ酸塩水溶液である。その理由はケイ酸塩の成分である酸化珪素 SiO_2 とアルカリ金属酸化物 M_2O の比率と濃度によって現像性の調節が可能となるためであり、例えば、特開昭54-62004号公報、特公昭57-7427号公報に記載されているようなアルカリ金属ケイ酸塩が有効に用いられる。

【0086】更に自動現像機を用いて現像する場合には、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換する事なく、多量のPS版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。現像液および補充液には、現像性の促進や抑制、現像カスの分散および印刷版画像部の親インキ性を高める目的で、必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性界面活性剤が挙げられる。更に現像液および補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸、亜硫酸水素酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩等の還元剤、更に有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。上記現像液および補充液を用いて現像処理された印刷版は水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の画像記録材料を印刷版として使用する場合の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせ用いることができる。

【0087】近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化および標準化のため、印刷版用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷版を搬送する装置と各処理液槽およびスプレー装置からなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって印刷版を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液

に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

【0088】本発明の画像記録材料を感光性平版印刷版として使用する場合について説明する。画像露光し、現像し、水洗及び／又はリンス及び／又はガム引きして得られた平版印刷版に不必要な画像部（例えば原画フィルムのフィルムエッジ跡など）がある場合には、その不必要な画像部の消去が行われる。このような消去は、例えば特公平2-13293号公報に記載されているような消去液を不必要画像部に塗布し、そのまま所定の時間放置したのちに水洗することにより行う方法が好ましいが、特開平59-174842号公報に記載されているようなオプティカルファイバーで導かれた活性光線を不必要画像部に照射したのち現像する方法も利用できる。

【0089】以上のようにして得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版としたい場合にはバーニング処理が施される。平版印刷版をバーニング処理する場合には、該バーニング処理前に、特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスキージ、あるいは、スキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

【0090】整面液の塗布量は一般に0.03～0.8 g/m^2 （乾燥重量）が適当である。整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ（たとえば富士写真フイルム（株）より販売されているバーニングプロセッサ：「BP-1300」）などで高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、180～300℃の範囲で1～20分の範囲が好ましい。

【0091】バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなどの従来より行われている処理を施すことができるが、水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合には、ガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等にかけて、多数枚の印刷に用いられる。

【0092】

【実施例】以下、本発明を実施例に従って説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されない。

【0093】実施例1

〔基板の作製〕厚み0.3mmのアルミニウム板（材質1050）をトリクロロエチレンで洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのパミュー水懸濁液を用いこの表面を砂目立てし、水でよく洗浄した。この板を45℃の2.5%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、さらに20%硝酸に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面の*

<下塗り液の組成>

β-アラニン

メタノール

水

0.5 g

95 g

5 g

【0095】得られた基板に以下の感光液1を塗布量が1.8 g/m²になるよう塗布し、平版印刷版を得た。※

※【0096】

<感光液1の組成>

・m, p-クレゾールノボラック（m/p比=6/4、重量平均分子量3500、未反応クレゾール0.5重量%含有）1.0 g

※アルカリ水可溶性高分子化合物

・N, N, N', N'-テトラキス（p-ジ-*n*-ブチルアミノフェニル）-p-ベンゾキノンビス（インモニウム・ヘキサフルオロアンチモネート）0.2 g

※一般式（2）で表される化合物

・ビクトリアピュアブルーBOHの対アニオンを1-ナフタレンスルホン酸アニオンにした染料 0.02 g

・フッ素系界面活性剤（メガファックF-177、大日本インキ化学工業（株）製）0.05 g

・γ-ブチロラクトン 3 g

・メチルエチルケトン 8 g

・1-メトキシ-2-プロパノール 7 g

【0097】実施例2

〔アルカリ水溶液可溶性高分子化合物としての特定の共重合体の合成〕

<合成例（共重合体1）>攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた500ml三ツ口フラスコにメタクリル酸31.0 g（0.36モル）、クロロギ酸エチル39.1 g（0.36モル）及びアセトニトリル200mlを入れ、氷水浴で冷却しながら混合物を攪拌した。この混合物にトリエチルアミン36.4 g（0.36モル）を約1時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後、氷水浴をとり去り、室温下で30分間混合物を攪拌した。

【0098】この反応混合物に、p-アミノベンゼンスルホンアミド51.7 g（0.30モル）を加え、油浴にて70℃に温めながら混合物を1時間攪拌した。反応終了後、この混合物を水1リットルにこの水を攪拌しながら投入し、30分間得られた混合物を攪拌した。この混合物をろ過して析出物を取り出し、これを水500mlでスラリーにした後、このスラリーをろ過し、得られた固体を乾燥することによりN-（p-アミノスルホンフェニル）メタクリルアミドの白色固体が得られた（収量46.9 g）。

*エッチング量は約3 g/m²であった。次にこの板を7%硫酸を電解液として電流密度15 A/dm²で3 g/m²の直流陽極酸化被膜を設けた後、水洗し、乾燥し、さらに、下記下塗り液を塗布し、塗膜を90℃で1分乾燥した。乾燥後の塗膜の塗布量は10 mg/m²であった。

【0094】

【0099】次に攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた100ml三ツ口フラスコに、N-（p-アミノスルホンフェニル）メタクリルアミド5.04 g（0.0210モル）、メタクリル酸エチル2.05 g（0.0180モル）、アクリロニトリル1.11 g（0.021モル）及びN, N-ジメチルアセトアミド20 gを入れ、湯水浴により65℃に加熱しながら混合物を攪拌した。この混合物に「V-65」（和光純薬（株）製）0.15 gを加え65℃に保ちながら窒素気流下2時間混合物を攪拌した。この反応混合物にさらにN-（p-アミノスルホンフェニル）メタクリルアミド5.04 g、メタクリル酸エチル2.05 g、アクリロニトリル1.11 g、N, N-ジメチルアセトアミド20 g及び「V-65」0.15 gの混合物を2時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後さらに65℃で2時間得られた混合物を攪拌した。反応終了後メタノール40 gを混合物に加え、冷却し、得られた混合物を水2リットルにこの水を攪拌しながら投入し、30分混合物を攪拌した後、析出物をろ過により取り出し、乾燥することにより15 gの白色固体を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによりこの共重合体1の重量平均分子量（ポリスチレン標準）を測定したところ53,00

0であった。

* 以下の感光液 2 を塗布量が 1.8 g/m^2 になるよう塗布し、平版印刷版を得た。

【0100】実施例 1 で得られた基板と同様のものに、*

<感光液 2 の組成>

・上記共重合体 1	1.0	g
・N, N, N', N' -テトラキス (p-ジ-n-ブチルアミノフェニル) -p-ベンゾキノンビス (インモニウム・ヘキサフルオロアンチモネート)	0.1	g
※一般式 (2) で表される化合物		
・p-トルエンスルホン酸	0.002	g
・ビクトリアピュアブルーBOHの対アニオンを1-ナフタレンスルホン酸アニオンにした染料	0.02	g
・フッ素系界面活性剤 (メガファック F-177、大日本インキ化学工業 (株) 製)	0.05	g
・γ-ブチロラクトン	8	g
・メチルエチルケトン	8	g
・1-メトキシ-2-プロパノール	4	g

【0101】比較例 1

実施例 1 において、感光液 1 に配合された一般式 (1)

※液に代えた以外は、実施例 1 とまったく同様にして平版印刷版を得た。

で表される化合物を、下記組成のカーボンブラック分散※

【0102】

<カーボンブラック分散液の組成>

・カーボンブラック	1	重量部
・ベンジルメタクリレートとメタクリル酸の共重合体 (モル比 72 : 28、平均分子量 7 万)	1.6	重量部
・シクロヘキサノン	1.6	重量部
・メトキシプロピルアセテート	3.8	重量部

〔平版印刷版の性能評価〕前記のようにして作製した実施例 1～2、および比較例 1 の各平版印刷版について、下記の基準により性能評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

【0103】(感度及び現像ラチチュードの評価) 得られた平版印刷版を、出力 700 mW、波長 1064 nm、ビーム径 $45 \mu\text{m}$ ($1/e^2$) の YAG レーザを用いて主走査速度 5 m/秒にて露光した後、富士写真フイルム (株) 製現像液 DP-4、リンス液 FR-3 (1 : 7) を仕込んだ自動現像機 (富士写真フイルム (株) 製 : 「PS プロセッサ 900 VR」) を用いて現像し★

★た。その際、DP-4 は 1 : 8 で希釈したもの及び 1 : 12 で希釈したものの二水準を使用し、それぞれの現像液にて得られた非画像部の線幅を測定し、その線幅に相当するレーザーの照射エネルギーを求めて、これを感度とした。そして、標準である 1 : 8 で希釈したものと、1 : 12 で希釈したものとの差を記録した。その差が小さいほど現像ラチチュードが良好であり、 20 mJ/cm^2 以下であれば、実用可能なレベルである。

【0104】

【表 1】

	感度 (mJ/cm^2)		現像ラチチュード (1 : 8) - (1 : 12)
	DP-4 (1 : 8)	DP-4 (1 : 12)	
実施例 1	130	135	5
実施例 2	140	150	10
比較例 1	150	200	50

【0105】表 1 から、本発明の平版印刷版は、比較例 50 1 との対比において、現像ラチチュードに優れているこ

とがわかる。

【 0 1 0 6 】

【発明の効果】本発明によれば、取扱い場所に制限がな

く、かつ現像液の濃度に対する感度の安定性、即ち現像ラチチュードが良好なダイレクト製版用の赤外線レーザーポジ型感光性組成物を提供することができる。